

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-048550

(43)Date of publication of application : 01.03.1988

(51)Int.Cl.

G03C 7/30

G03C 1/12

G03C 7/26

(21)Application number : 61-192300

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 18.08.1986

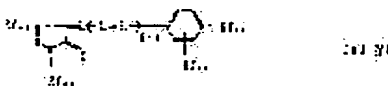
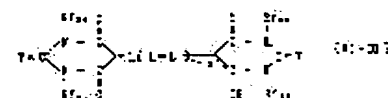
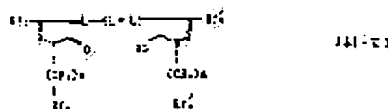
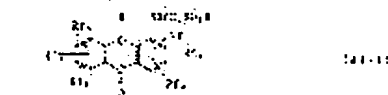
(72)Inventor : ISHIKAWA MASAO  
KOBOSHI SHIGEHARU  
MIYAOKA KAZUYOSHI  
KON MASAHIKO  
MATSUSHIMA YOKO

## (54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent generation of stain due to an anti-irradiation dyestuff by incorporating at least one kind of the compd. selected from specific compds. to the silver halide color photographic sensitive material, and at least one kind of specific hydrazine derivatives to a color developing solution respectively.

**CONSTITUTION:** At least one kind of the compd. selected from the compds shown by formulas (AI-I)W(AI-IV) is incorporated to the silver halide color photographic sensitive material, and at least one kind of specific hydrazine derivatives shown by formula (A) is incorporated to a color developing solution. In the formulas, Rf and Rf1WR5 are each hydrogen or halogen atom, etc., Rf6 and Rf6' are each hydrogen atom or alkyl group, Rf7 and Rf7' are each hydroxy or alkoxy group, Rf31WRf34 are each hydrogen atom or alkyl group, etc., Rf41 is alkyl or aryl group, R42 is hydroxy or alkyl group, etc., R1 is hydrogen atom or carbamoyl group, etc., R2 is hydrogen or alkyl group, etc., R3 is hydrogen atom or alkyl group, etc. Thus, the decoloring of the anti-irradiation AI dyestuff is improved, and the generation of stain is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-48550

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月1日

G 03 C 7/30  
1/12  
7/26

Z-7915-2H  
7915-2H  
6906-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全33頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

⑯ 特 願 昭61-192300

⑰ 出 願 昭61(1986)8月18日

⑱ 発 明 者	石 川 政 雄	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 星 重 治	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 岡 一 芳	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	今 政 彦	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	松 島 陽 子	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 坂口 信昭	外1名	

# 明 細 書

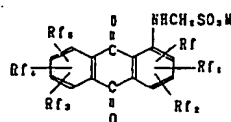
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

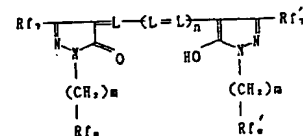
支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像撮露光した後、少なくともp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を含有する発色現像液で現像するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が一般式 [AI-I] ~ [AI-IV] で示される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ前記発色現像液が一般式 [A] で示されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式 [AI-I]

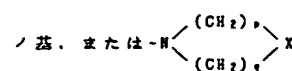


[式中、Rf、Rf1、Rf2、Rf3、Rf4及びRf5は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、スルホ基または、-NHCH2SO3Mを表す。Mはカチオンを表す。]

一般式 [AI-II]



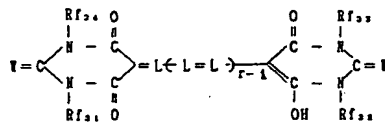
[式中、Rf6、Rf6'はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Rf7、Rf7'はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、-COORf8、-CONHRf8、-NHCORf8、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基で置換された置換アミノ基、または-N(CH2)pX



(ここでp及びqは1または2を表し、Xは融滴

原子、イオウ原子又は $-\text{CH}_2-$ 基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。 $\text{Rf}_3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{L}$ はメチン基を表す。 $n$ は0、1又は2を表す。 $m$ は0又は1を表す。]

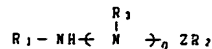
一般式 [AI-III]



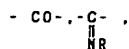
[式中、 $r$ は1～3の整数を表し、 $\text{W}$ は酸素原子及び硫黄原子を表し、 $\text{L}$ はメチン基を表し、 $\text{Rf}_1 \sim \text{Rf}_4$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも1つ以上は水素原子以外の置換基である。]

は $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Z}_1 \\ \text{Z}_2 \end{smallmatrix}$ 基を表し、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ 及び $\text{Z}_3$ は水素原子、アルキル基を表し、 $\text{Z}_2$ と $\text{Z}_3$ は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成しうる。 $\text{Rf}_1$ は水素原子、アルキル基、塩素原子、アルコキシ基を表す。]

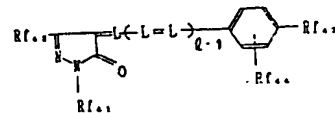
一般式 [A]



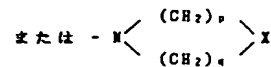
[式中、 $\text{R}_1$ は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、 $\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、 $\text{R}_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、 $\text{Z}$ は0又は1であり、 $\text{Z}$ が0の時、 $\text{Z}$ は



一般式 [AI-IV]



[式中、 $\text{Z}$ は1又は2の整数を表し、 $\text{L}$ はメチン基を表し、 $\text{Rf}_1$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $\text{Rf}_2$ はヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、 $-\text{COORf}_3$ 、 $-\text{CONHRf}_3$ 、 $-\text{NHCORf}_3$ 、アミノ基、炭素数1～4のアルキル基で置換された置換アミノ基、



(ここで $p$ 及び $q$ は1または2を表し、 $\text{X}$ は酸素原子、イオウ原子又は $-\text{CH}_2-$ 基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。 $\text{Rf}_3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{Rf}_4$ は $-\text{OZ}$ 基また

$-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}-$ を表し、 $\text{Z}$ が1のとき、 $\text{Z}$ は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を表す。 $\text{R}$ は $\text{R}_3$ と同族である。]

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法に関し、さらに詳しくは、人体に有害で腐蝕物であるヒドロキシルアミンに代わる保恒剤を用いAI染料を脱色してステインを防止できる処理方法に関する。

#### [発明の背景]

感光材料の処理は基本的には染色現像と脱銀の2工程からなり、脱銀は漂白と定着工程又は漂白定着工程からなっている。この他には付加的な処理工程としてリンス処理、安定処理ないし水洗代替安定処理等が加えられる。

染色現像において、露光されたハロゲン化銀は還元されて銀になると同時に酸化された芳香族第1級アミン現像主薬はカブラーと反応して色素を

## 特開昭63-48550(3)

形成する。この過程で、ハロゲン化銀の還元によって生じたハロゲンイオンが現像液中に溶出し蓄積する。又別には他の処理液中に含まれる重金属イオン等の成分も、所謂バックコンタミによって発色現像液中に持ち込まれて蓄積される。脱銀工程では現像により生じた銀は融化剤により漂白され、次いで全ての銀塩は定着剤により可溶性銀塩として、写真感光材料中より除去される。なおこの漂白工程と定着工程をまとめて同時に処理する一併漂白定着処理方法も知られている。

通常、発色現像に用いられる発色現像液には、その保恒性を増すために亜硫酸塩、又は亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩が保恒剤（融化防止剤）として添加されている。このうち前者のように、亜硫酸塩を単独に使用したものでは経時でかぶりの発生が著しいため、後者のように亜硫酸塩とヒドロキシルアミンの水溶性塩を併用することにより、現像液の保恒性を著しく増加させ、かつ経時した現像液によるかぶりの発生を低下させることが行われている。

色素濃度を得るにはハロゲン化銀やカプラーをより多く感光材料中に用いなければならない必然性があり、経済的には極めて不利益な存在となっている。

さらに、第四に、ヒドロキシルアミンは発色現像液中に重金属イオン（例えば、鉄イオンとか銅イオン等）が混入した際には分解して、アンモニウムとなり、カラー感光材料にかぶりを生じ、また写真性能に悪影響がでるという欠点を有している。発色現像液はその経済性及び公害的観点から、近年、低補充化される傾向にあり、さらにコスト低減の目的から炭酸カリウム等の原材料のグレードの低下も行われつつあり、これらのために発色現像液中に蓄積される前記重金属イオンの量は益々増加しつつある。このためヒドロキシルアミンの分解に起因する該第四の問題である「かぶりの発生」はさらに厳しい状況となりつつある。

従って今後店頭での自家処理やカラー現像方式を搭載したカラーコピーを行っていく場合、更に

とが行われている。

しかしながらヒドロキシルアミンには次のような欠点ないし不都合がみられる。

即ち、第一にヒドロキシルアミンは人体に害があることが報告されている【例えば、P.G.Stecker, "The Merck Index An Encyclopedia of Chemical and Drugs" (ザ・メルク・インデックス・アン・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・アンド・ドラッグス) 8th. Ed. (1953 年)】。

そして、第二に、毒物劇物取締法に於いてもヒドロキシルアミン塩を取り扱い販売するには毒物劇物の一般販売者の登録及び取り扱い責任者の設置が必要で、取り扱いが極めて不便なものであり、特にアマチュア写真家が自家処理する際には危険が伴うので取り扱いが困難であった。

第三に、ヒドロキシルアミンは一種の黒白現像剤であり、ハロゲン化銀に対して顕像性を有している。このため、ハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀の利用効率が悪く、目的の

は公害上の問題からヒドロキシルアミンに代替する保恒剤の開発が強く望まれている。

ヒドロキシルアミンに代替する保恒剤として、2-アニリノエタノール及びジヒドロキシアルケンが、米国特許 3,823,017号、同 3,615,503号で夫々提案されている。しかしこれらはいずれも化合物がそれ自体不安定であり、かつ発色現像液における保恒効果は全くない。

一方、ハイドロキノンあるいはN-アルキル-p-アミノフェノールを現像主薬として含む現像液（黒白写真用）では、サッカロース（シロ糖）が保恒剤として知られているが、サッカロースは芳香族第一級アミンを現像主薬として含む発色現像液には保恒剤としてほとんど効果がない。

また、アスコルビン酸及びその誘導体は黒白写真現像液及び発色現像液の保恒剤として知られているが、これらは発色を阻害して著しく色濃度の低下を招く欠点があり、発色現像液ではヒドロキシルアミンに比して劣る。

更には特開昭52-7779号記載のα-ヒド

ロキシ芳香族アルコール、特開昭52-27638号記載のヒドロキサム酸化合物、同52-143020号記載のα-アミノカルボニル化合物及び同52-102727号記載の単糖類、同52-140324号記載のアミノ酸誘導体が開示されている。

しかし、単糖類やアミノ酸誘導体は大量に用いた場合、室温においてかなりの保恒性を示すものの、熱によって分解しやすく又公認上好ましくない特性を有している。

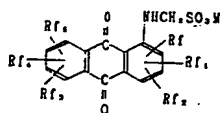
そして、α-アミノカルボニル化合物の代表的化合物としてはD-グルコサミン塩酸塩が知られているが、この化合物はヒドロキシルアミンに比べ保恒性が劣る。

又ヒドロキサム酸化合物は、ヒドロキシルアミンと同程度の保恒性を有しているもののコストが高いという欠点がある。

そこで本発明者は、上記の欠点を解決しうるヒドロキシルアミンの代替保恒剤について検討を進めた結果、以下のことが判った。

くとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像露光した後、少なくともp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を含有する発色現像液で現像するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が一般式[AI-I]～[AI-IV]で示される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ前記発色現像液が一般式[A]で示されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

一般式[AI-I]



[式中、Rf、Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>、Rf<sub>3</sub>、Rf<sub>4</sub>及びRf<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、スルホ基または、-NHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Mを表す。Mはカチオンを表す。]

#### 特開昭63-48550(4)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の露光時、イラジエーションを防止することによって鮮明性を向上させたり、感度調整の目的で水溶性のイラジエーション防止染料(AI染料)を用いた場合、従来の上記ヒドロキシルアミン代替化合物では全く脱色されず、むしろ処理条件によってはステインとなり易いことが判明した。このことは従来から用いられてきたヒドロキシルアミンには全く認められない現象であり、ヒドロキシルアミンをフリーにする上で大きな障害となることが判った。

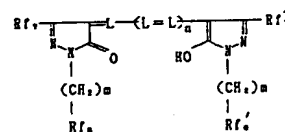
#### 【発明の目的】

従って本発明の第1の目的はヒドロキシルアミンに代る新規な保恒剤(酸化防止剤)を提供することであり、第2の目的はアンチイラジエーション染料(AI染料)によるステインを防止することにある。

#### 【問題点を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法は、支持体上に少な

#### 一般式[AI-II]



[式中、Rf<sub>6</sub>、Rf<sub>6</sub>'はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Rf<sub>7</sub>、Rf<sub>7</sub>'はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、-COORf<sub>8</sub>、-CONHRf<sub>8</sub>、-NHCOORf<sub>8</sub>、アミノ基、炭素数1～4のアルキル基で置換された置換アミ

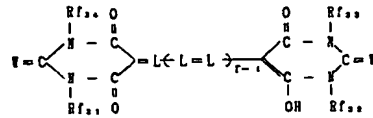
ノ基、または-N(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X

(ここでp及びqは1または2を表し、Xは酸素原子、イオウ原子又は-CH<sub>2</sub>-基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。Rf<sub>8</sub>は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Lはメチン基を表す。nは0、1又は2を表す。mは0又は1を表す。

## 特開昭63-48550(5)

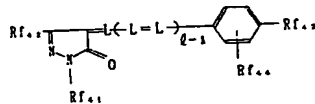
す。]

一般式 [A1-III]



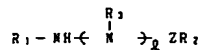
〔式中、r は 1～3 の整数を表し、W は酸素原子及び硫黄原子を表し、L はメチン基を表し、Rf<sub>21</sub>～Rf<sub>24</sub> はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも 1 つ以上は水素原子以外の置換基である。〕

一般式 [A1-IV]

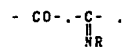


〔式中、2 は 1 又は 2 の整数を表し、L はメチン

一般式 [A]



〔式中、R<sub>1</sub> は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、R<sub>2</sub> は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、ヒドラジノ基を表し、R<sub>3</sub> は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、2 は 0 又は 1 であり、2 が 0 の時、Z は

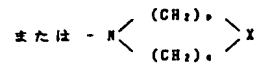


を、2 が 1 のとき、Z は  $-\text{CO}-, -\text{C}-, -\text{SO}_2-$  を表す。R は R<sub>2</sub> と同義である。〕

〔発明の作用〕

ヒドロキシルアミンのもつ腐蝕性及び有害性に鑑み、多くのヒドロキシルアミンの代替物が検討

されてきた。Rf<sub>21</sub> はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Rf<sub>22</sub> はヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、 $-\text{COORf}_{23}$ 、 $-\text{CONHRf}_{23}$ 、 $-\text{NHCORf}_{23}$ 、アミノ基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換された置換アミノ基、



（ここで p 及び q は 1 または 2 を表し、X は酸素原子、イオウ原子又は  $-\text{CH}_2-$  基を表す。）で表される環状アミノ基を表す。Rf<sub>23</sub> は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Rf<sub>24</sub> は  $-\text{ORf}_{23}$  基また

は  $-\text{N} \begin{array}{c} \text{Z}_2 \\ \diagup \\ \text{Z}_1 \end{array}$  基を表し、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> 及び Z<sub>3</sub> は水素原子、

アルキル基を表し、Z<sub>1</sub> と Z<sub>2</sub> は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成しうる。Rf<sub>24</sub> は水素原子、アルキル基、複素環基、アルコキシ基を表す。〕

されてきた。前述したヒドロキシルアミンの代替物は保恒性はある程度あるものの、熱分解したりあるいはコストが高かったり少なからぬ問題を抱えていた。更に検討を進めた結果、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の鮮鋭性の改良や感度調整に用いられるイラジエーション防止染料（A I 染料）がハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられた場合、従来のヒドロキシルアミン代替物ではほとんどあるいは全く A I 染料を脱色せず、ステインが生じやすいという重大な問題があることが判った。

従来より用いられてきたヒドロキシルアミンは A I 染料を迅速に還元しロイコ体を生成させ無色化させる効果があるが、従来のヒドロキシルアミン代替物にはそうした効果が弱くヒドロキシルアミン代替物としてほとんど実用化されていないのが現状である。

本発明者等はこのような現状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明のヒドラジン誘導体を用いることで有効に A I 染料を脱色させ、しかもヒドロキ

## 特開昭63-48550(6)

シルアミンと同程度の保恒性を有することを見出し本発明を完成させるに至ったものである。

なおヒドラジン誘導体は米国特許 3,227,552号、特開昭55-52020号、同55-90940号、同56-67843号、同53-20921号、同53-20932号、同50-140340号に記載のように主に感光材料に添加され、写真製版の超硬調化形成法に用いられ、あるいは直接ポジ用かぶり剤として用いられ、また米国特許 3,141,771号においては或る種のヒドラジン誘導体がリバーサル処理でアルデヒドスキャンベンジャーとして用いられているが、本発明のように発色現像液中に含有させたヒドラジン誘導体が保恒性を示すことは知られておらず、しかも特定のAI染料の脱色の問題を解消レステインの発生を防止できたことは正に強くべきことだった。

## 【発明の構成】

以下、本発明について詳説する。

まず感光材料に含有せしめられる一般式【AI-I】、【AI-II】、【AI-III】又は

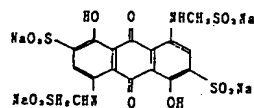
【AI-IV】に示されるAI染料について説明する。

一般式【AI-I】において、式中、 $Rf_1$ 、 $Rf_2$ 、 $Rf_3$ 、 $Rf_4$ 、 $Rf_5$ 、 $Rf_6$ 、及び $Rf_7$ は水素原子；ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子）；ヒドロキシ基；アルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基）；アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）； $-SO_3M$ ；又は $-NHCH_2SO_3M$ 基を表す。Mはカチオンであり、アルカリ金属（例えばナトリウム原子、カリウム原子）；アンモニウム、有機アンモニウム塩（例えばピリジウム、ピペリジニウム、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアミン）等を表す。

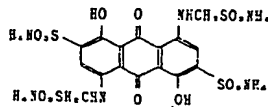
前記一般式【AI-I】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

## 【例示化合物】

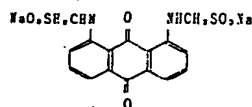
(I-1)



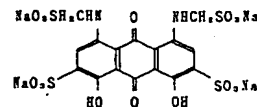
(I-2)



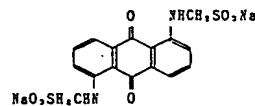
(I-3)



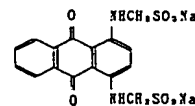
(I-4)



(I-5)



(I-6)



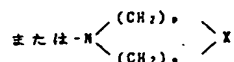


## 特開昭63-48550(7)

一般式【A1-II】において、 $Rf_6, Rf_6'$  はそれぞれ水素原子、またはそれぞれ置換されていてもよいアルキル基、アリール基もしくは複素環基を被し、アリール基としては、4-スルホフェニル基、4-(8-スルホブチル)フェニル基、3-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、3,5-ジスルホフェニル基、6,8-ジスルホ-2-ナフチル基、4,8-ジスルホ-2-ナフチル基、3,5-ジカルボキシフェニル基、4-ジカルボキシフェニル基等で、このアリール基はスルホ基、スルホアルキル基、カルボキシ基、炭素数1~5のアルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）、炭素数1~4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基等）あるいはフェノキシ基等を有することができる。

スルホ基は、2価の有機基を介してアリール基と結合していてもよく、例えば4-(4-スルホフェノキシ)フェニル基、4-(2-スルホエチル)フェニル基、3-(スルホメチルアミノ)フェニル基、4-(2-スルホエトキシ)フェニル基等を挙げること

（例えばフェニル基、トリル基等）で置換されてもよい。  
また、化合物のスルホ基、スルホアルキル基及びカルボキシ基のうち少なくとも1つがアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えばカルシウム、マグネシウム）、アンモニウムあるいは有機塩基（例えばジエチルアミン基、トリエチルアミン基、モルホリン基、ピリジン基、ピペリジン基等）と塩を形成してもよい。 $n$  は0、1又は2を表す。 $m$  は0又は1を表す。



（ここで $p$ 及び $q$ は1ないし2の整数を表し、 $X$ は酸素原子、イオウ原子、 $-\text{CH}_2-$ 基を表す。）で表される環状アミノ基（例えばモルホリン基、ピペリジン基、ピペラジン基）を表す。

しで表されるメチン基は、炭素数1~4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基等）又はアリール基

とができる。

$Rf_6, Rf_6'$  で表されるアルキル基はそれぞれ直鎖、分岐、環状の何れでもよく、好ましくは炭素数1~4であり、例えばエチル基、 $\beta$ -スルホエチル基等が挙げられる。

複素環基としては、例えば2-(6-スルホ)ベンズチアゾリル基、2-(6-スルホ)ベンズオキサゾリル基等を挙げることができ、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、アリール基（例えばフェニル基等）、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えばフェノキシ基等）等の置換基を有していてもよい。

$Rf_7, Rf_7'$  はそれぞれヒドロキシ基；炭素数1~4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブチル基）；置換アルコキシ基、例えばハロゲン原子又は炭素数2までのアルコキシ基で置換された炭素数1~4のアルコキシ基（例えば $\beta$ -クロロエトキシ基、 $\beta$

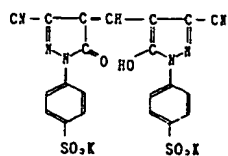
（例えばフェニル基、トリル基等）で置換されてもよい。

また、化合物のスルホ基、スルホアルキル基及びカルボキシ基のうち少なくとも1つがアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えばカルシウム、マグネシウム）、アンモニウムあるいは有機塩基（例えばジエチルアミン基、トリエチルアミン基、モルホリン基、ピリジン基、ピペリジン基等）と塩を形成してもよい。 $n$  は0、1又は2を表す。 $m$  は0又は1を表す。

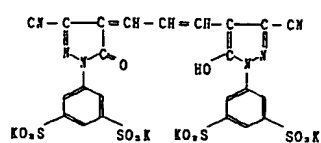
尚記一般式【A1-II】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

[ 例示化合物 ]

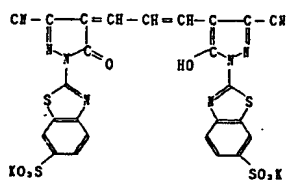
(II-1)



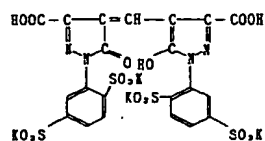
(II-2)



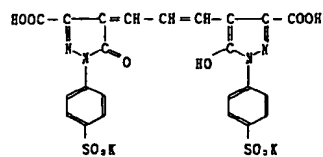
(II-3)



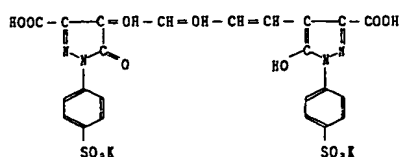
(II-7)



(II-8)

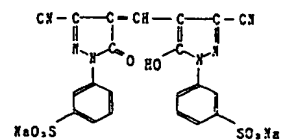


(II-9)

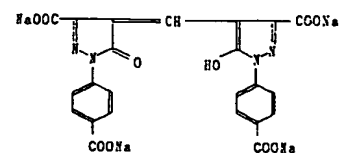


特開昭63-48550(8)

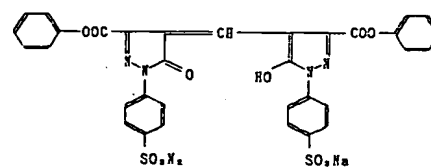
(II-4)



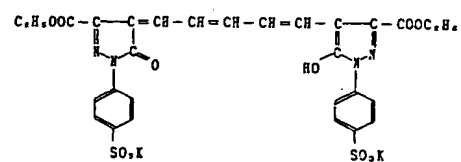
(II-5)



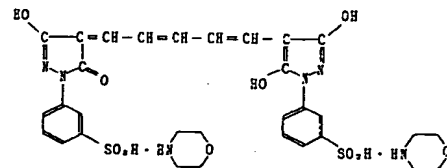
(II-6)



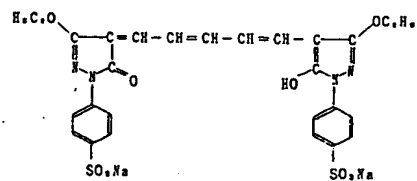
(II-10)



(II-11)

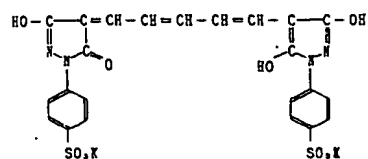


(II-12)

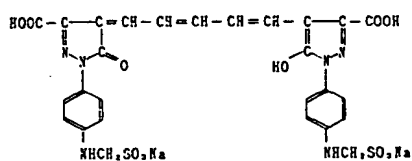


## 特開昭63-48550(9)

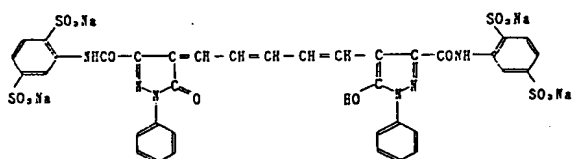
(II-13)



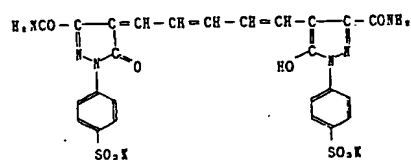
(II-14)



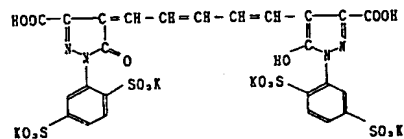
(II-15)



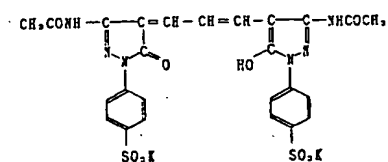
(II-19)



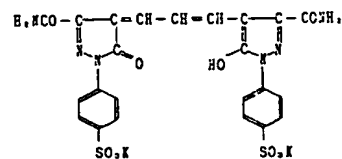
(II-20)



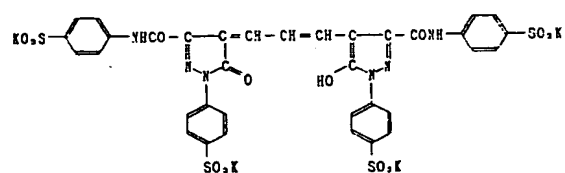
(II-21)



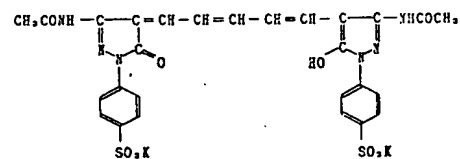
(II-16)



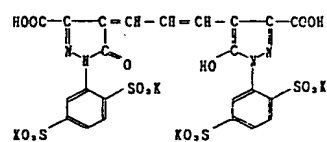
(II-17)



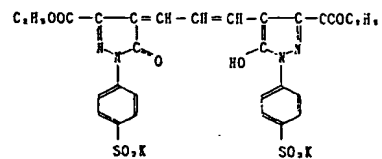
(II-18)



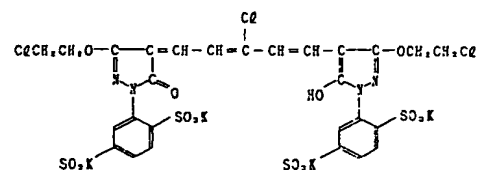
(II-22)



(II-23)

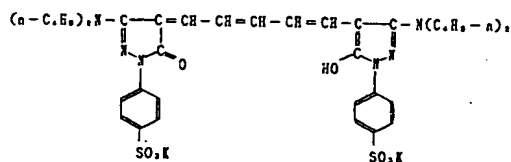


(II-24)

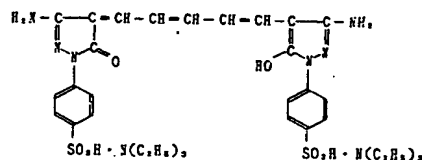


## 特開昭63-48550(10)

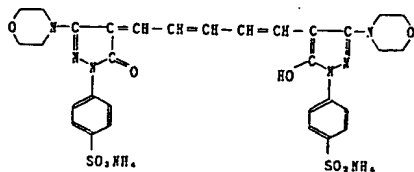
(II-25)



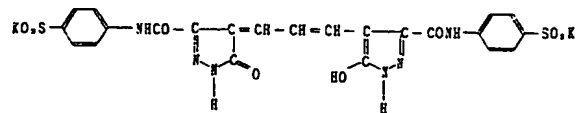
(II-26)



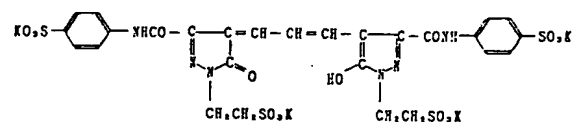
(II-27)



(II-28)



(II-29)



一般式【A1-III】において、 $r$  は1~3の整数を表し、 $W$  は酸素原子及び硫黄原子を表し、 $L$  はメチン基を表し、 $Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも1つ以上は水素原子以外の置換基である。 $L$  で置換されるメチン基は一般式【A1-II】の項で前述したものを挙げることができる。

$Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  で表されるアルキル基としては、一般式【A1-II】の項で挙げた $Rf$ 、及び $Rf'$ のアルキル基と同じものが挙げられ、該アルキル基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式【A1-II】の項で $Rf$ 、及び $Rf'$ の基に導入される置換基として挙げた種々のものが挙げられるが、好ましくはスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、スルホニル基の各基である。

$Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  で表されるアリール基は、フェニル基が好ましく、このフェニル基に導入される置換基としては、一般式【A1-II】の項で $Rf$ 、及び $Rf'$ の基に導入される置換基として挙げた種々

のものが挙げられるが、この芳香環上にスルホ基、カルボキシ基、スルファモイル基のうち少なくとも1つの基を有することが望ましい。

$Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  で表されるアラルキル基はベンジル基、フェネチル基が好ましく、これに導入される置換基としては、前述した $Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  のアリール基の置換基と同じものを挙げることができる。

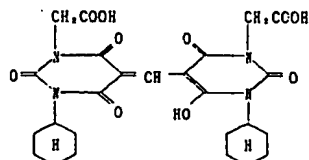
$Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  で表される複素環基としては、例えばピリジル基、ピリミジル基などを挙げることができる。この複素環上に導入される置換基としては、前述した $Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  のアリール基の置換基と同じものを挙げることができる。

$Rf_{2,1} \sim Rf_{2,4}$  で表される基としてはアルキル基及びアリール基が好ましく、更に一般式【A1-III】で表されるバルビツール酸及びチオバルビツール酸の分子内にカルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基の各基の少なくとも1つの基を有することが望ましく、対称型のものが好ましい。

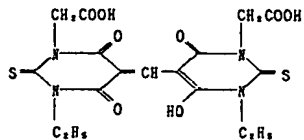
前記一般式【A1-III】で表される化合物の代表的な具体例を示すが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

## 〔例示化合物〕

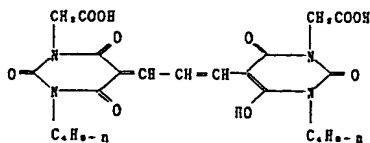
(Ⅲ-1)



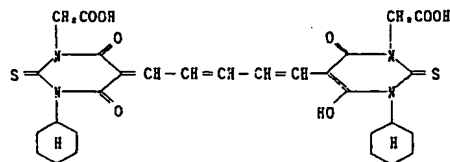
(Ⅲ-2)



(Ⅲ-3)

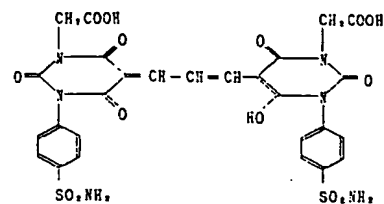


(Ⅲ-7)

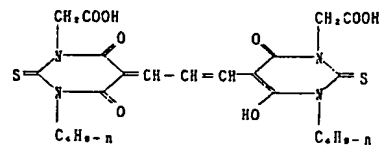


## 特開昭63-48550(11)

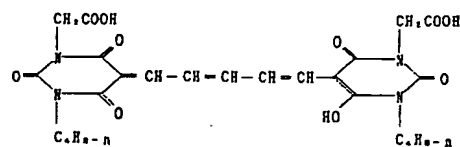
(Ⅲ-4)



(Ⅲ-5)



(Ⅲ-6)



一般式〔AI-IV〕において、 $\alpha$ は1又は2の整数を表し、 $\beta$ はメチン基を表し、 $Rf_1$ は一般式〔AI-II〕の $Rf_1$ 及び $Rf_1'$ と同様の意味を有しており、好ましくはアルキル基及びアリール基であり、アリール基は少なくとも1つのスルホ基を有していることが望ましい。

$Rf_2$ は一般式〔AI-II〕の $Rf_1$ 及び $Rf_1'$ で示した置換基の全てを導入でき、好ましくはアルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アシルアミノ基、イミド基、シアノ基から選ばれるものである。

$Rf_3$ は $-OZ_1$ 基または $-N \begin{smallmatrix} Z_2 \\ Z_3 \end{smallmatrix}$ 基を表し、ここに

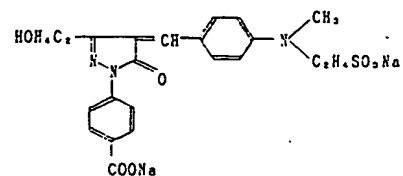
$Z_1$ 、 $Z_2$ 及び $Z_3$ はそれぞれ水素原子、アルキル基を表し、 $Z_2$ と $Z_3$ は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成してもよい。

$Z_1$ 、 $Z_2$ 及び $Z_3$ の表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシエチル基等）、アル

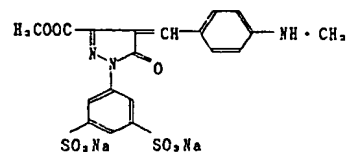
## 特開昭63-48550(12)

## 〔例示化合物〕

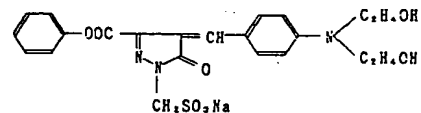
(IV-1)



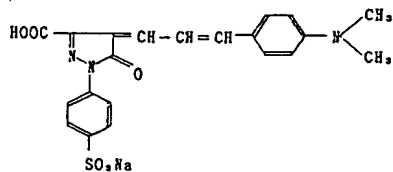
(IV-2)



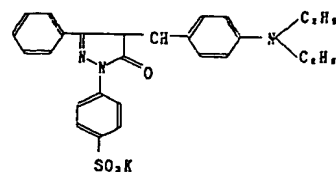
(IV-3)



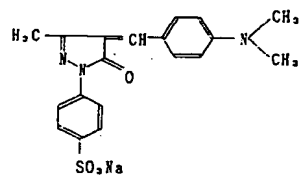
(IV-4)



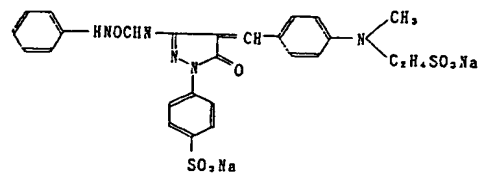
(IV-7)



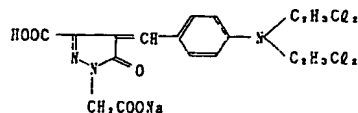
(IV-5)



(IV-8)



(IV-6)



コキシアルキル基（例えばβ-エトキシエチル基等）、カルボキシアルキル基（例えばβ-カルボキシエチル基等）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばβ-エトキシカルボニルエチル基等）、シアノアルキル基（例えばβ-ジアミノエチル基等）、スルホアルキル基（例えばβ-スルホエチル基、γ-スルホプロピル基等）等が挙げられる。

Z<sub>1</sub>とZ<sub>2</sub>は互いに結合して5員又は6員環を形成してもよく、具体例としてはモルホリン基、ピペリジン基、ピロリジン基等が挙げられる。

R<sub>14</sub>は水素原子、アルキル基、塩素原子、アルコキシ基を表すが、アルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

前記一般式〔AI-IV〕の代表的な具体例を示すが、本発明がこれによって限定されるものではない。

## 特開昭63-48550(13)

上記一般式【A1-I】、【A1-II】、【A1-III】又は【A1-IV】で表される化合物（以下、「本発明のA1染料」という）は米国特許 3,575,704号、同 3,247,127号、同 3,540,887号、同 3,653,905号の各明細書、特開昭48-85130号、同49-99620号、同59-111640号、同59-111641-59-170838号の各公報に記載されている合成方法により合成することができる。

本発明のA1染料は感光材料に含有させる場合、非感光性親水性コロイド層中へ含有させることが好ましく、上記本発明のA1染料の有機・無機アルカリ塩を水に溶解し、適当な濃度の染料とし、塗布液に添加して、公知の方法で塗布を行えばよい。

本発明のA1染料の含有量としては、感光材料の面積1㎡あたり1～800mgになるように塗布することが好ましく、より好ましくは2～200mg/㎡になるようにする。

上記一般式【A1-I】、【A1-II】、

R<sub>1</sub>が表すアルキル基としては直鎖・分岐・環状の基を含み、例えばメチル基、エチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の各基が挙げられ、これらアルキル基は置換基を有するものを含む。該置換基も置換基を有するものを含み、例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基）、カルバモイル基（例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基）、スルホ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基）、スルファモイル基（例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基）、アミノ基（例えばアミノ基、ジメチルアミノ基）、ビベリジノ基、モルフォリノ基、アミド基（例えばアセチルアミド基、ベンゾイルアミド基）、ビニル基、アリール基（例えばフェニル基、p-ジメチルアミノ

【A1-III】又は【A1-IV】で表される化合物は2種以上併用してもさしつかえない。

次に、発色現象液に用いられる前記一般式【A】に示されるヒドラジン誘導体について説明する。

R<sub>1</sub>が表すカルバモイル基は、置換しているものを含み、例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアリール基としては、置換しているものを含み、例えばフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-アミノフェニル基、p-ヒドラジノフェニル基、o-アミノフェニル基、p-スルホフェニル基、2,5-ジスルホフェニル基、p-トリル基、p-スルファモイルフェニル基、p-カルボキシフェニル基、p-グアニジノフェニル基等の各基が挙げられる。

フェニル基、p-スルホフェニル基）、アンモニウム基（例えばメタメチルアンモニウム基、メタエチルアンモニウム基）、ホスホニウム基（例えばトリフェニルホスホニウム基）等が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアシル基としては脂肪族及び芳香族のものを含み、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、p-スルホベンゾイル基、p-N,N-ジメチルアミノベンゾイル基、p-カルボキシベンゾイル基、o-ヒドロキシベンゾイル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すスルファモイル基は、置換しているものを含み、例えばスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が表すアルキルスルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、ベンジルスルホニル基等の各基があり、R<sub>1</sub>が表すアリールスルホニル基としては、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、p-カルボキシベンゼンスルホニル基等の各基が挙げられる。

R<sub>1</sub>が変する複素環基としては、飽和系及び不飽和系のものを含み、例えばフリル基、チエニル基、ビリジル基、スルホビリジル基、ピリミジル基、イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の各基が挙げられる。

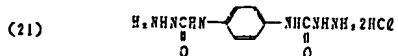
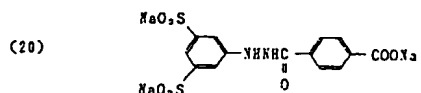
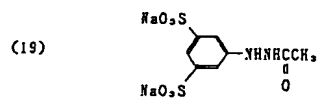
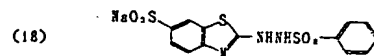
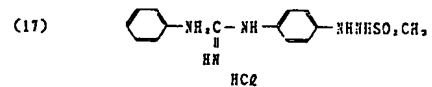
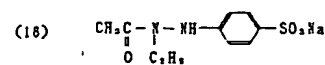
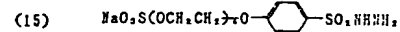
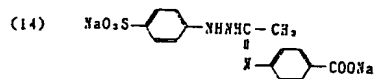
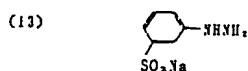
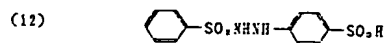
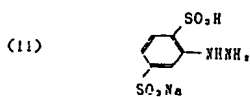
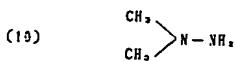
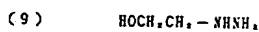
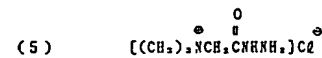
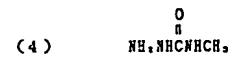
次にR<sub>2</sub>が変するアルキル基、アリール基及び複素環基は、R<sub>1</sub>が変するアルキル基、アリール基及び複素環基と同族であり、R<sub>1</sub>に有する置換基と同様の置換基を有するものを含む。R<sub>2</sub>が変するアルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基等が挙げられる。

R<sub>2</sub>が変するアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基等が挙げられる。

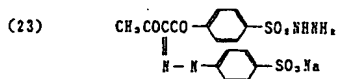
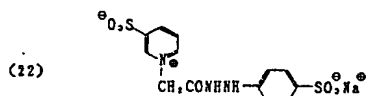
次にR<sub>2</sub>が変するアルキル基及びアリール基はR<sub>1</sub>が変するアルキル基及びアリール基と同族である。

以下、本発明に用いられるヒドラジン誘導体の具体的化合物を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

[例示化合物]







## 特開昭63-48550(15)

これらの化合物は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、磷酸塩、リン酸塩、酢酸塩等の塩のかたちで用いられる。

上記化合物は単独で発色現像液に添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。

添加量は発色現像液1ℓ当り0.1g~50gが好ましく、より好ましくは0.3g~30gの範囲である。

本発明において併用できる保恒剤としては一般式[A]で示される化合物以外に亜硫酸塩等が挙げられる。亜硫酸塩はヒドラジン誘導体と同様発色現像液を保恒する上で重要な成分であるが、イラジューション防止染料を脱色したステインを防止する効果もあり、本発明においては特に重要である。従って、本発明において用いられる亜硫酸塩は発色現像液1ℓ当り $1.0 \times 10^{-4}$ モル以上、好ましくは $5.0 \times 10^{-4}$ モル以上必要であり、上限としては亜硫酸塩が多量に存在した場合発色阻害を生じ、迅速性の観点から $5.0 \times 10^{-3}$ モル以下、好

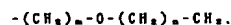
ましくは $3.0 \times 10^{-3}$ モル以下が好ましく、特に $2.0 \times 10^{-3}$ モル以下である。

亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム等が挙げられる。

本発明において発色現像液に用いられる発色現像主薬には、水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物を含有する。

水溶性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物は、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン等の水溶性基を有しないp-フェニレンジアミン系化合物に比べ、感光材料の汚染がなく、かつ皮膚についても皮膚がカブレにくいという長所を有するばかりでなく、特に本発明において一般式[A]で表される化合物と組合せることにより、本発明の目的を効果的に達成することができる。

前記水溶性基は、p-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基またはベンゼン核上に少なくとも1つ有するものが挙げられ、具体的水溶性基としては、

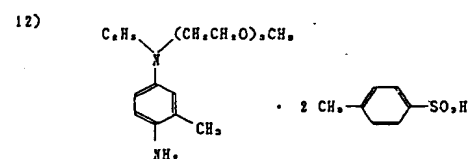
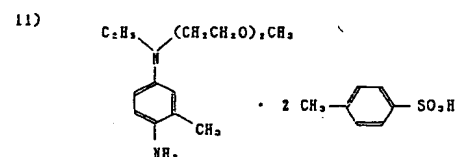
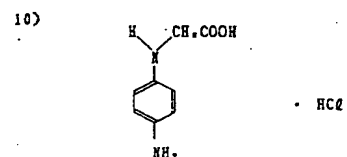
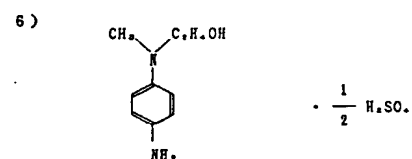
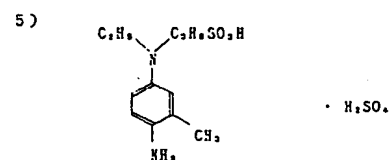
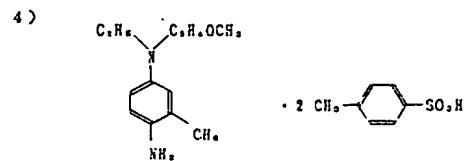
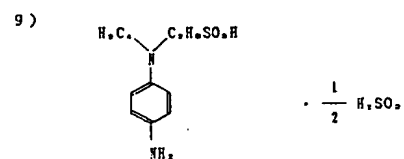
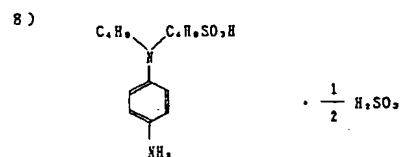
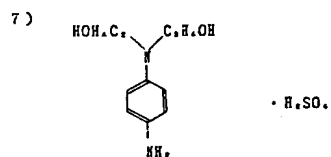
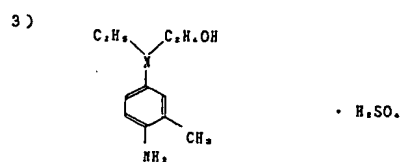
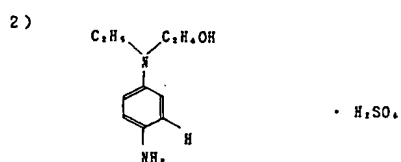
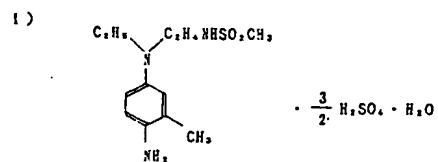


$-(CH_2CH_2O)_nC_6H_4$  (n 及び n はそれぞれ0以上の整数を表す。)、 $-COOH$  基、 $-SO_3H$  基等が好ましいものとして挙げられる。

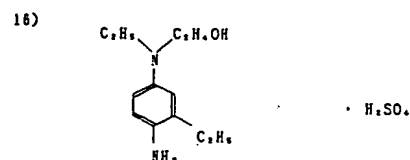
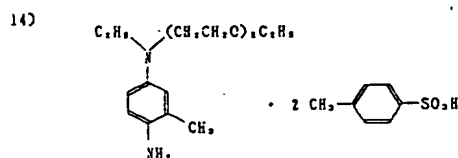
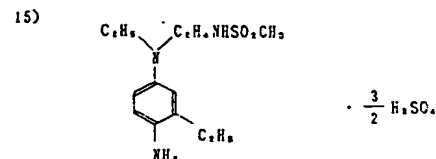
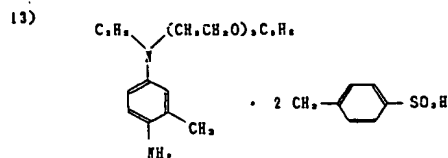
本発明に好ましく用いられる発色現像主薬の具体的例示化合物を以下に示す。

## 特開昭63-48550(16)

〔例示発色現象主薬〕



## 特開昭63-48550(17)



上記発色現像主薬は通常、塩酸塩、硫酸塩、  
p-トルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いら  
れ、通常発色現像液1ℓ当たり  $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$   
モルの範囲で使用することが好ましいが、迅速処  
理の観点から発色現像液1ℓ当たり  $1.5 \times 10^{-2} \sim$   
 $2 \times 10^{-1}$ モルの範囲がより好ましい。

本発明の発色現像液には上記成分の他に以下の  
現像液成分を含有させることができる。

アルカリ剤として、例えば炭酸ナトリウム、炭  
酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ  
ム、ケイ酸塩、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ  
酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリ  
ウム、ホウ砂等を単独で又は組合せて用いること  
ができる。さらに調剤上の必要性から、あるいは  
イオン強度を高くするため等の目的で、リン酸水  
素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、重炭酸  
ナトリウム、重炭酸カリウム、ホウ酸塩等各種の  
塩類を使用することができる。

また、必要に応じて、無機及び有機のかぶり防  
止剤を添加することができる。

更にまた、必要に応じて、現像促進剤も用いら  
れることができる。現像促進剤としては米国特許  
2,648,604号、同 3,671,247号、特公昭44-9  
503号公報で代表される各種のピリジニウム化  
合物や、その他のカチオン性化合物、フェノサフ  
ラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムの  
如き中性塩、米国特許 2,533,990号、同 2,531,8  
32号、同 2,950,970号、同 2,577,127号及び特公  
昭44-9504号公報記載のポリエチレングリ  
コールやその誘導体、ポリチオエーテル類等のノ  
ニオン性化合物、特公昭44-9509号公報記  
載の有機溶剤や有機アミン、エタノールアミン、  
エチレンジアミン、ジエタノールアミン、トリエ  
タノールアミン等が含まれる。また米国特許 2,3  
04,925号に記載されているベンジルアルコール、  
フェネチルアルコール及びこのほか、アセチレン  
グリコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサ  
ノン、チオエーテル類、ピリジン、アンモニア等  
が挙げられる。

さらに、本発明の発色現像液には、必要に応じ

## 特開昭63-48550(18)

て、エチレングリコール、メチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、 $\beta$ -シクロデキストリン、その他特公昭47-33378号、同44-9509号各公報記載の現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤を使用することができる。

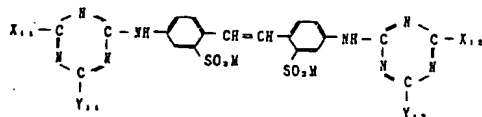
更に、現像主薬とともに補助現像剤を使用することもできる。これらの補助現像剤としては、例えばN-メチル-p-アミノフェノールヘキサフルオート(メトール)、フェニドン、N,N'-ジエチル-p-アミノフェノール塩酸塩、N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩等が知られており、その添加量としては通常0.01g~10g/lが好ましい。その他にも、必要に応じて炭化カプラー、かぶせ剤、カラーダカプラー、現像抑制剤放出型のカプラー(いわゆるDIRカプラー)、また現像抑制剤放出化合物等を添加することができる。

さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いるこ

とができる。

本発明の露色現像液には、トリアジルスチルベン系発光増白剤を用いることが好ましく、該トリアジルスチルベン系発光増白剤としては、下記一般式[C]で示される化合物が好ましく用いられる。

一般式[C]



式中、 $X_{1,1}$ 、 $X_{1,2}$ 、 $Y_{1,1}$  及び  $Y_{1,2}$  はそれぞれ水酸基、塩素又は臭素等のハロゲン原子、メルホリノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-スルホフェノキシ等)、アルキル基(例えばメチル、エチル等)、アリール基(例えばフェニル、メトキシフェニル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジ

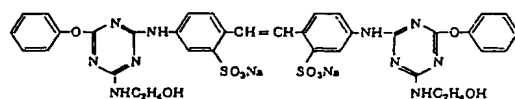
メチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、 $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノ、ジ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ、 $\beta$ -スルホエチルアミノ、N-( $\beta$ -スルホエチル)-N'-メチルアミノ、N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N'-メチルアミノ等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ、o-, m-, p-スルホアニリノ、o-, m-, p-クロロアニリノ、o-, m-, p-トルイジノ、o-, m-, p-カルボキシアニリノ、o-, m-, p-ヒドロキシアニリノ、スルホナフチルアミノ、o-, m-, p-アミノアニリノ、o-, m-, p-アニジノ等)を表す。Mは水素原子、ナトリウム、カリウム、アンモニウム又はリチウムを表す。

具体的には、下記の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

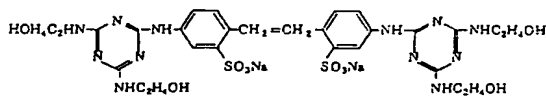
以下余白

(例示化合物)

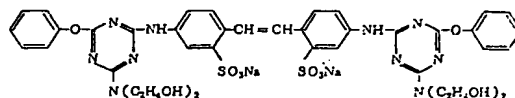
(1)



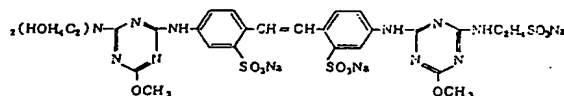
(2)



(3)

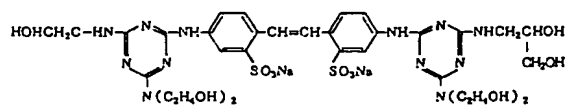


(4)

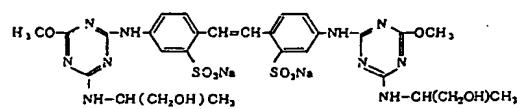


特開昭63-48550(19)

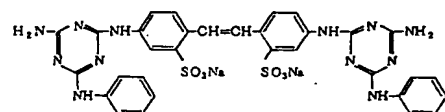
( 5 )



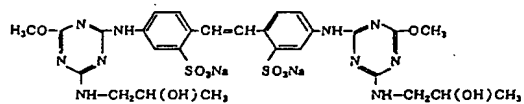
( 6 )



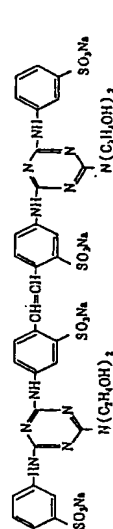
( 7 )



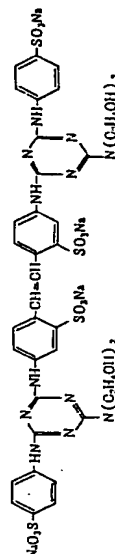
( 8 )



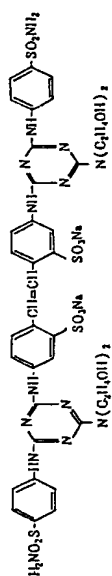
( 9 )



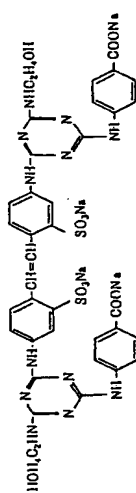
( 10 )



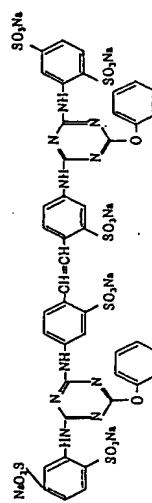
( 11 )



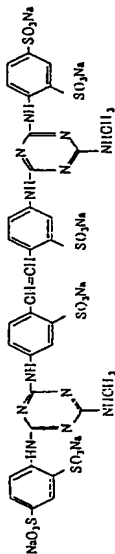
( 12 )



( 13 )



( 14 )



## 特開昭63-48550(20)

これらトリアジルスチルベン系増白剤は、例えば化成成品工業協会編「蛍光増白剤」(昭和51年8月発行)8頁に記載されている通常の方法で合成することができる。

これらトリアジルスチルベン系増白剤は、本発明の発色現像液1g当り0.2~20gの範囲で好ましく使用され、特に好ましくは0.4~10gの範囲である。

上記発色現像液の各成分は、一定の水に順次添加、攪拌して調製することができる。この場合水に対する溶解性の低い成分はトリエタノールアミン等の前記有機溶剤等と混合して添加することができる。またより一般的には、それぞれが安定に共存し得る複数の成分を濃厚水溶液、または固体状態で小容器に予め調製したものを水中に添加、攪拌して調製し、本発明の発色現像液として得ることができる。

本発明の発色現像液は任意のpH域で使用できるが、迅速処理の観点からpH 9.5~13.0であることが好ましく、より好ましくはpH 9.8~12.0、特に

好ましくはpH10.0~11.5で用いられる。

本発明の発色現像液を用いた発色現像の処理温度は、30℃以上、50℃以下が好ましく、高い程度時間の迅速処理が可能となり好ましいが、逆に保恒性が劣化しやすいという問題もあり、より好ましくは30℃以上45℃以下がよい。

本発明の発色現像液は、発色現像時間が短い場合に本発明の効果がより顕著となり、3分以下、より好ましくは2分30秒以下、特に好ましくは2分以下の迅速処理に適している。

本発明の発色現像液を用いて発色現像処理した後は、定着能を有する処理液で処理するが、該定着能を有する処理液が定着液である場合、その前に漂白処理が行われる。該漂白工程に用いる漂白剤もしくは漂白定着液において使用される漂白剤としては有機酸の金属塩が好ましく用いられ、該金属塩は、現像によって生成した金属類を酸化してハロゲン化塩にかえると同時に発色剤の未発色部を発色させる作用を有するもので、その構造はアミノポリカルボン酸または乳酸、クエン酸

等の有機酸で鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものである。このような有機酸の金属塩塩を形成するために用いられる最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらのポリカルボン酸またはアミノポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの具体的代表例としては次のようなものを挙げることができる。

- [1] エチレンジアミンテトラ酢酸
- [2] ジエチレントリアミンペンタ酢酸
- [3] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N'-トリ酢酸
- [4] プロピレンジアミンテトラ酢酸
- [5] ニトリロトリ酢酸
- [6] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸
- [7] イミノジ酢酸
- [8] ジヒドロキシエチルグリシンクエン酸  
(または酒石酸)

- [9] エチルエーテルジアミンテトラ酢酸
- [10] グリコールエーテルアミンテトラ酢酸
- [11] エチレンジアミンテトラプロピオン酸
- [12] フェニレンジアミンテトラ酢酸
- [13] エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- [14] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラ(トリメチルアンモニウム)塩
- [15] エチレンジアミンテトラ酢酸テトラナトリウム塩
- [16] ジエチレントリアミンペンタ酢酸ペンタナトリウム塩
- [17] エチレンジアミン-N-(β-オキシエチル)-N,N',N'-トリ酢酸ナトリウム塩
- [18] プロピレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩
- [19] ニトリロトリ酢酸ナトリウム塩
- [20] シクロヘキサンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩

使用される漂白液は、前記の如き有機酸の金属

## 特開昭63-48550(21)

錯塩を漂白剤として含有すると共に、種々の添加剤を含むことができる。添加剤としては、とくにアルカリハライドまたはアンモニウムハライド、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化アンモニウム等の再ハロゲン化剤、金属塩、キレート剤を含有させることが望ましい。また亜硫酸塩、砒酸塩、炭酸塩、磷酸塩等のpH緩衝剤、アルキルアミン類、ポリエチレンオキサイド類等の通常漂白液に添加することが知られているものを適宜添加することができる。

更に、定着液及び漂白定着液は、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩や亜硫酸、亜砒酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種の塩から成るpH緩衝剤を単独あるいは2種以上含むことができる。

漂白定着液（浴）に漂白定着補充剤を補充しな

がら処理を行う場合、該漂白定着液（浴）にチオ硫酸塩、チオシアン酸塩又は亜硫酸塩等を含ませしめてもよいし、該漂白定着補充液にこれらの塩類を含ませしめて処理浴に補充してもよい。

漂白液や漂白定着液の活性度を高めるために漂白定着液中及び漂白定着補充液の貯蔵タンク内で所望により空気の吹き込み、又は酸蒸の吹き込みを行ってもよく、あるいは適当な酸化剤、例えば過酸化水素、臭素酸塩、過硫酸塩等を適宜添加してもよい。

本発明に好ましく用いられる漂白定着液のpHは3.0～9.0が好ましく、より好ましくは4.0～8.0の範囲である。

漂白定着処理後の水洗又は水洗代替安定液による処理においてはもちろん定着液及び漂白定着液等の可溶性銀結晶を含有する処理液から公知の方法で銀回収してもよい。例えば電気分解法（仏国特許2,239,667号）、沈澱法（特開昭52-73037号、独国特許2,331,220号）、イオン交換法（特開昭51-17114号、独国特許2,548,237号）及び金

属置換法（英特許1,353,805号）などが有効に利用できる。

本発明の発色現像液を用いた発色現像処理後、漂白及び定着（又は漂白定着）処理した後は水洗を行わず安定処理することもできるし、水洗処理し、その後安定処理してもよい。、以上の工程の他に硬膜、中和、温白現像、反転、少量水洗工程等、必要に応じて既知の補助工程が付加えられてもよい。好ましい処理方法の代表的具体例を挙げると、下記の諸工程が含まれる。

- (1) 発色現像→漂白定着→水洗
- (2) 発色現像→漂白定着→少量水洗→水洗
- (3) 発色現像→漂白定着→水洗→安定
- (4) 発色現像→漂白定着→安定
- (5) 発色現像→漂白定着→第1安定→第2安定
- (6) 発色現像→水洗（又は安定）→漂白定着→水洗（又は安定）
- (7) 発色現像→停止→漂白定着→水洗（又は安定）
- (8) 発色現像→漂白→水洗→定着→水洗→安定

(9) 発色現像→漂白→定着→水洗→安定

(10) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→第1安定→第2安定

(11) 発色現像→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定

(12) 発色現像→漂白→定着→安定

(13) 発色現像→停止→漂白→少量水洗→定着→少量水洗→水洗→安定

本発明は、カラーペーパーやカラーフィルム、カラーポジフィルム、カラーポジペーパー、スライド用カラー反転フィルム、映画用カラー反転フィルム、TV用カラー反転フィルム、反転カラーペーパー等のカラー写真感光材料の処理に適用できる。

本発明のによって処理される感光材料には特別の制限はない。例えばハロゲン化銀粒子の結晶は、正常品でも双晶でもその他でもよく、[1.0.0]面と[1.1.1]面の比率は任意のもので使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なもので

## 特開昭63-48550(22)

あっても、内部と外部が異質の層状ないし相状構造（コア・シェル型）をしたものであってもよい。また、これらのハロゲン化銀は溶像を主として表面に形成する型のもので、粒子内部に形成する型のものでよい。さらに平板状ハロゲン化銀粒子（特開昭58-113934号、特願昭59-170070号参照）を用いたものであってもよい。

上記ハロゲン化銀粒子は、実質的に単分散性のものが好ましく、これは、酸性法、中性法またはアンモニア法等のいずれの調製法により得られたものでよい。

尚、単分散性乳剤の粒度分布は殆ど正規分布をなすので標準偏差が容易に求められる。これから関係式

$$\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100 = \text{分布の広さ}(\%)$$

によって分布の広さ(%)を定義すれば、分布の広さは20%以下の単分散性があるものが好まし

く、より好ましくは10%以下である。なお粒径は球状ハロゲン化銀粒子の場合は、その直径であり、球以外の場合は同面積の球に換算して求める。

上記ハロゲン化銀は種粒子を酸性法でつくり、更に、成長速度の速いアンモニア法により成長させ、所定の大きさまで成長させたものでよい。ハロゲン化銀粒子を成長させる場合に反応室内のpH、pAg等をコントロールし、例えば特開昭54-48521号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った量の銀イオンとハライドイオンを逐次同時に注入混合することが好ましい。

これらのハロゲン化銀乳剤は、活性ゼラチン；感負増感剤例えばアシルチオカルバミド、チオ尿素、シスチン等の感負増感剤；セレン増感剤；還元増感剤例えば第1スズ塩、二酸化チオ尿素、ポリアミン等；貴金属増感剤例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオンアネート、カリウムクロロオーレート、2-オーロチオ-3-メチルベン

ゾチアゾリウムクロライド等あるいは例えばルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロパラデート、カリウムクロロプラチネートおよびナトリウムクロロパラデート（これらの成る種のは量の大小によって増感剤あるいはかぶり抑制剤等として作用する。）等により単独であるいは適宜併用（例えば金増感剤と感負増感剤の併用、金増感剤とセレン増感剤との併用等）して化学的に増感されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、含硫黄化合物を添加して化学熱成し、この化学熱成する前、熱成中、又は熱成後、少なくとも1種のヒドロキシテトラザインデンおよびメルカプト基を有する含窒素ヘテロ環化合物の少なくとも1種を含有せしめてもよい。

ハロゲン化銀は、各々所望の感光波長域に感光性を付与するために、増感色素をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-3}$ ～ $3 \times 10^{-2}$ モル添加して光学増感させてもよい。増感色素としては種々のもの

を用いることができ、また各々増感色素を1種又は2種以上組合せて用いることができる。

また本発明を適用できる感光材料は、赤感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層及び緑感性ハロゲン化銀乳剤層にそれぞれカプラー、即ち、発色現象主要の酸化体と反応して色素を形成し得る化合物を含有させたものが好ましい。

使用できるイエローカプラーとしては、閉鎖ケトメチレン化合物さらにいわゆる2当量型カプラーと称される活性点-0-0-アリアル置換カプラー、活性点-0-0-アシル置換カプラー、活性点ヒダントイン化合物置換カプラー、活性点ウラゾール化合物置換カプラーおよび活性点コハク酸イミド化合物置換カプラー、活性点フッ素置換カプラー、活性点増感あるいは臭素置換カプラー、活性点-0-スルホン置換カプラー等が有効なイエローカプラーとして用いることができる。用い得るイエローカプラーの具体例としては、米国特許2,875,057号、同3,285,506号、同3,408,1



## 特開昭63-48550(23)

94号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,817号、同 2,281,381号、同 2,414,008号、英特許 1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同 48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、同 52-82424号、同 52-115219号、同 58-95346号等に記載されたものを挙げることができる。

使用できるマゼンタカプラーとしては、ピラゾロン系、ピラゾロトリアゾール系、ピラゾリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系の化合物を挙げることができる。これらのマゼンタカプラーはイエローカプラーと同様4当量型カプラーだけでなく、2当量型カプラーであってもよい。使用できるマゼンタカプラーの具体例としては米国特許 2,600,788号、同 2,983,608号、同 3,062,653

2,369,929号、同 2,434,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,478号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 3,772,002号、同 3,933,494号、同 4,004,329号、西独特許出願 (OLS) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭48-59838号、同 51-26034号、同 48-5055号、同 51-146827号、同 52-69624号、同 52-90932号、同 58-95346号、特公昭49-11572号等に記載のものを挙げることができる。

ハロゲン化銀乳剤、その他の写真構成剤中にはカラーマゼンタ又はカラーシアンカプラー、ポリマーカプラー等のカプラーを併用してもよい。カラーマゼンタ又はカラーシアンカプラーについては本出願人による特開昭59-193611号の記載を、またポリマーカプラーについては本出願人による特開昭59-172151号の記載を各々参照できる。

号、同 3,127,263号、同 3,311,476号、同 3,419,391号、同 3,519,429号、同 3,558,319号、同 3,582,322号、同 3,815,508号、同 3,834,908号、同 3,881,445号、西独特許 1,810,484号、西独特許出願 (OLS) 2,408,665号、同 2,417,945号、同 2,418,959号、同 2,424,467号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同 52-58922号、同 49-129538号、同 49-74027号、同 50-159336号、同 52-42121号、同 49-74028号、同 50-60233号、同 51-26541号、同 53-55122号、特開昭55-110943号等に記載されたものを挙げることができる。

使用できるシアンカプラーとしては、例えばフェノール系、ナフトール系カプラー等を挙げることができる。そしてこれらのシアンカプラーはイエローカプラーと同様4当量型カプラーだけでなく、2当量型カプラーであってもよい。使用できるシアンカプラーの具体例としては米国特許

上記カプラーの添加量は限定的ではないが、銀1モル当り  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  モルが好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$  モルである。

本発明を適用できるハロゲン化銀カラー写真感光材料には他に各種の写真用添加剤を含むことができる。例えばリサーチ・ディスクロージャー誌 17643号に記載されているかぶり防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、色汚染防止剤、蛍光増白剤、色西線色防止剤、帯電防止剤、硬膜剤、界面活性剤、可塑剤、硬化剤等を用いることができる。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、乳剤を調製するために用いられる親水性コロイドには、ゼラチン、誘導体ゼラチン、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース誘導体、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリルアミド等の単一あるいは共重合体の合成親水性高分子等の

## 特開昭63-48550(24)

任意のものが包含される。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体としては、バライタ紙やポリエチレン被覆紙等の反射支持体や透明支持体が挙げられ、これらの支持体は感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

本発明を適用できる感光材料において、目的に応じて適当な厚さの中間層を設けることは任意であり、更にフィルター層、カール防止層、保護層、アンチハレーション層等の種々の層を構成層として適宜組合せて用いることができる。これらの構成層には結合剤として前記のような乳剤層に用いることのできる親水性コロイドを同様に用いることができ、またその層中には前記の如き乳剤層中に含有せしめることができる種々の写真用添加剤を含有せしめることができる。

感光材料はD I R化合物を含有していてもよく、さらにD I R化合物以外に、現像にともなうて現像抑制剤を放出する化合物を含んでいることもでき、例えば米国特許 3,297,445号、同 3,379,529号、西独特許出願(O L S) 2,417,314号、

特開昭52-15271号、同53-9116号、同59-123838号、同59-127038号等に記載のものが挙げられる。

上記D I R化合物は発色現像主薬の酸化物と反応して現像抑制剤又は現像抑制剤プレカーサーを放出することができる化合物であり、非拡散性D I R化合物であっても拡散性D I R化合物であってもよい。

このようなD I R化合物の代表的なものとしては、活性点から離脱したときに現像抑制作用を有する化合物を形成し得る基をカプラーの活性点に導入せしめたD I Rカプラーがあり、例えば英国特許935,454号、米国特許 3,227,554号、同 4,095,984号、同 4,149,888号等に記載されている。

上記のD I Rカプラーは、発色現像主薬の酸化物とカプリング反応した際に、カプラー母核は色素を形成し、一方、現像抑制剤を放出する性質を有する。また本発明では米国特許 3,652,345号、同 3,828,041号、同 3,958,993号、同 3,981,959号、同 4,052,213号、特開昭53-110529

号、同54-133333号、同55-161237号等に記載されているような発色現像主薬の酸化物とカプリング反応したときに、現像抑制剤を放出するが、色素は形成しない化合物も含まれる。

さらにまた、特開昭54-145135号、同56-114946号及び同57-154234号に記載のある如き発色現像主薬の酸化物と反応したときに、母核は色素あるいは無色の化合物を形成し、一方、離脱したタイミング基が分子内求核置換反応あるいは脱離反応によって現像抑制剤を放出する化合物である所謂タイミングD I R化合物でもよい。

また特開昭58-160954号、同58-162949号に記載されている発色現像主薬の酸化物と反応したときに、完全に拡散性の色素を生成するカプラー母核に上記の如きタイミング基が結合しているタイミングD I R化合物でもよい。

## 【発明の効果】

本発明によれば、劇毒物であるヒドロキシルアミンに代わり、人体に無害で取扱い容易な保恒剤（現像主薬の酸化物防止剤）を含む発色現像液を提供でき、かつAI染料の脱色性が良好でステインの発生を防止できる。

## 特開昭63-48550(25)

## 【発明の具体的実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されるものではない。

## 実施例 1

以下の組成の脱色現像液を調整した。

## (脱色現像液)

ベンジルアルコール	15 ml
エチレングリコール	10 ml
亜硫酸カリウム	$1.5 \times 10^{-2}$ モル
臭化カリウム	1.0 g
塩化ナトリウム	0.3 g
炭酸カリウム	25.0 g
保恒剤 (表 1) 記載	5.0 g
ポリリン酸 (TPPS)	2.0 g
脱色現像主薬 [例示化合物 (1)]	5.0 g
蛍光増白剤 [例示化合物 (4)]	2.0 g

水酸化カリウムと水を加えて 1L とした。なお

pH は 10.20 とした。

上記脱色現像液に 1L 当り AI 染料 (II-8) 1%

溶液 0.5ml を添加し、攪拌後直ちに分光光度計 330 型 (日立社製) にて 540nm における分光吸収を測定し、その後室温放置し、即日及び 3 時間経過後の分光吸収を測定した。

分光吸収の値が低ければ低い程 AI 染料の脱色性が良いことを示している。

結果を表 1 に示す。

以下余白

表 1

現像液 No.	保 恒 剤	分光吸収 (540nm)	
		即 日	3 時間後
1 比較	な し	0.473	0.452
2 比較	ヒドロキシリン 硫酸塩	0.399	0.159
3 比較	ヒドロキシ尿素	0.445	0.332
4 比較	L-アスパラギン酸	0.446	0.346
5 比較	D-グルタミン酸塩	0.450	0.355
6 比較	グリシン	0.452	0.370
7 比較	ブドウ糖	0.463	0.381
8 比較	ショ糖	0.464	0.386
9 比較	果糖	0.462	0.380
10 本発明	例示化合物(1)	0.401	0.169
11 本発明	例示化合物(5)	0.403	0.172
12 本発明	例示化合物(6)	0.403	0.173
13 本発明	例示化合物(8)	0.410	0.185
14 本発明	例示化合物(11)	0.409	0.183

表 1 より明らかなように従来より保恒剤として使用されてきたヒドロキシルアミンの硫酸塩は AI 染料が急速に脱色されているのに対し、比較例の保恒剤は脱色速度がかなり緩慢である。一方、本発明の保恒剤であるヒドラジン誘導体は脱色速度がほぼヒドロキシルアミンと同程度であり良好な結果である。とくに例示化合物 (1)、(5)、(6)、(8) 及び (11) を用いた方がより脱色速度が速くなっていることがわかる。同様に例示化合物 (2)、(21) についても実験したところ、本実施例と同様の結果を得ることができた。

## 実施例 2

実施例 1 で用いた AI 染料 (II-8) に代え、(II-16)、(II-17)、(II-22)、(II-23) についても検討したが同様の効果を得ることができた。

## 実施例 3

実施例 1 で用いた AI 染料 (II-8) を (II-9) に代え、保恒剤を表 2 のようにかえた以外は実施例 1 と同様の評価を行った。

結果は表 2 に示す。

## 特開昭63-48550(26)

表 2

現像液 No.	保 恒 剤 5g/l 発色現像液	分光吸収 (640nm)	
		即 日	3時間後
21 比 較	—	0.051	0.058
22 比 較	ヒドロキシルアミン硫酸塩	0.060	0.036
23 比 較	L-アスパラギン酸	0.052	0.044
24 比 較	D-グルコサミン硫酸塩	0.051	0.043
25 比 較	ブドウ糖	0.052	0.051
26 本発明	例示化合物(1)	0.056	0.035
27 本発明	例示化合物(5)	0.057	0.039
28 本発明	例示化合物(6)	0.057	0.036
29 本発明	例示化合物(7)	0.059	0.037
30 本発明	例示化合物(13)	0.060	0.036

表2より明らかなように本発明の化合物であるヒドラジン誘導体を用いるとA1染料の脱色性がヒドロキシルアミンの硫酸塩とほぼ同程度であることがわかる。

なお、(II-9)に代え、I-1、II-10、II-12、II-13及びII-19についても脱色性はほぼII-9と同じ結果が得られた。ただし、I-1については他のA1染料よりかなり脱色されにくかったが脱色のされ易さは上記と同様であった。

## 実施例4

実施例1の組成の発色現像液を下記のように変更した。

## (発色現像液)

亜硫酸カリウム	$2.0 \times 10^{-2}$ モル
塩化ナトリウム	0.3 g
炭酸カリウム	25.0 g
炭酸水素ナトリウム	2.0 g
臭化ナトリウム	1.3 g
沃化ナトリウム	2.0 g
保恒剤(表1記載)	5.0 g

ポリリン酸(TPPS) 2.0 g  
 発色現像主薬【例示化合物3】 5.0 g  
 水酸化カリウムと水を加えて1lとした。なおpHは10.03とした。

これらの発色現像液について実施例1と同じ実験を行ったところ、表1と同様の結果が得られた。

## 実施例5

ポリエチレンコート紙支持体上に下記の各層を該支持体側より順次塗布し、感光材料を作成した。

なお、ポリエチレンコート紙としては、平均分子量100,000、密度0.85のポリエチレン200重量部と平均分子量2000、密度0.80のポリエチレン20重量部を混合したものにアナターゼ型酸化チタンを8.8重量%添加し、押し出しコーティング法によって重量170g/m<sup>2</sup>の上質紙表面に厚み0.035mmの被覆層を形成させ、裏面にはポリエチレンのみによって厚み0.040mmの被覆層を設けたものを用いた。この支持体表面のポリエチレン被

覆面上にコロナ放電による前処理を施した後、下記各層を順次塗布した。

## 第1層:

臭化銀4モル%を含む塩化銀乳剤からなる感光性ハロゲン化銀乳剤層で該乳剤はハロゲン化銀1モル当りゼラチン350gを含み、ハロゲン化銀1モル当り下記構造の増感色素(I)  $2.5 \times 10^{-4}$ モルを用いて増感され(溶媒としてイソプロピルアルコールを使用)、ジブチルフタレートに溶解して分散させた2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン200mg/m<sup>2</sup>及びイエローカブラーとして下記構造の【Y-1】をハロゲン化銀1モル当り  $2.0 \times 10^{-1}$ モル含み、重量300mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されている。

## 第2層:

ジブチルフタレートに溶解して分散されたジ-*t*-オクチルヒドロキノン300mg/m<sup>2</sup>、紫外線吸収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベ

## 特開昭63-48550(27)

ンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-  
-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロル-  
ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-  
-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリア  
ゾールの混合物(1:1:1:1) 200mg/m<sup>2</sup>  
を含有するゼラチン膜でゼラチン1900mg/m<sup>2</sup>にな  
るように塗布されている。

## 第3層:

臭化銀2モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる緑  
感性ハロゲン化銀乳剤膜で該乳剤はハロゲン化銀  
1モル当りゼラチン450gを含み、ハロゲン化銀  
1モル当り下記構造の増感色素(Ⅱ)  $2.5 \times 10^{-4}$   
モルを用いて増感され、ジブチルフタレートとト  
リクレジルホスフェート2:1よりなる溶剤に溶  
解し分散した2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノ  
ン及びマゼンタカプラーとして下記構造の[M-1]  
をハロゲン化銀1モル当り  $1.5 \times 10^{-1}$ モル含有  
し、銀量230mg/m<sup>2</sup>、AI染料[Ⅱ-8]を50mg/m<sup>2</sup>  
になるように塗布されている。なお、酸化防止剤  
として2,2,4-トリメチル-6-ラウリルオキシ-7-t

-オクチルクロマンをカプラー1モル当り0.30モ  
ル添加した。

## 第4層:

ジオクチルフタレートに溶解し分散されたジ-t  
-オクチルヒドロキノン30mg/m<sup>2</sup>及び紫外線吸  
収剤として2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-  
ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-  
ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリア  
ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル  
-5'-メチルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリア  
ゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブ  
チルフェニル)-5-クロル-ベンゾトリアゾールの  
混合物(2:1.5:1.5:2)500mg/m<sup>2</sup>を含有  
するゼラチン膜であり、ゼラチン1900mg/m<sup>2</sup>にな  
るように塗布されている。

## 第5層:

臭化銀3モル%を含む塩臭化銀乳剤からなる赤  
感性ハロゲン化銀乳剤膜で該乳剤はハロゲン化銀  
1モル当りゼラチン500gを含み、ハロゲン化銀  
1モル当り下記構造の増感色素(Ⅲ)  $2.5 \times 10^{-4}$   
モルを用いて増感され、ジブチルフタレートに溶

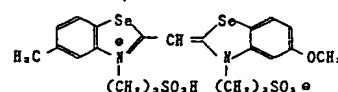
解し分散された2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノ  
ン150mg/m<sup>2</sup>及びシアンカプラーとして下記構造の  
[C-1]をハロゲン化銀1モル当り  $3.5 \times 10^{-1}$   
モル含有し、銀量280mg/m<sup>2</sup>、AI染料例示化合  
物[Ⅱ-9]を40mg/m<sup>2</sup>になるように塗布されて  
いる。

## 第6層:

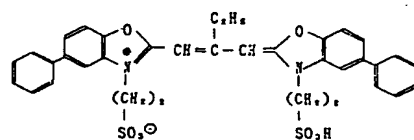
ゼラチン膜であり、ゼラチンを900mg/m<sup>2</sup>とな  
るように塗布されている。

各感光性乳剤層(第1、3、5層)に用いたハ  
ロゲン化銀乳剤は特公昭46-7772号公報に  
記載されている方法で調製し、それぞれチオ硫酸  
ナトリウム5水和物を用いて化学増感し、安定剤  
として4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラ  
ザインデン(ハロゲン化銀1モル当り2.5g)、硬  
膜剤としてビス(ビニルスルホニルメチル)エー  
テル(ゼラチン1g当り10mg)及び塗布助剤として  
サポニンを含有せしめた。

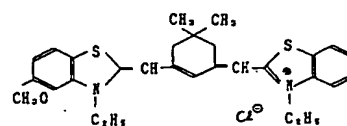
## 増感色素Ⅰ



## 増感色素Ⅱ

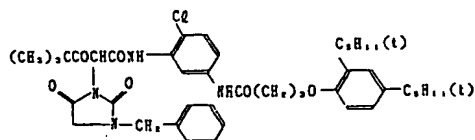


## 増感色素Ⅲ

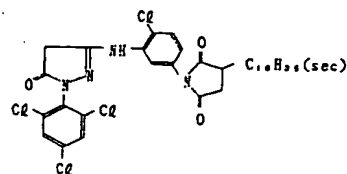


## 特開昭63-48550(28)

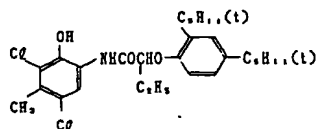
[Y-1]



[M-1]



[C-1]



水を加えて 1 量とし、水酸化カリウムと 20% 硫酸で pH 10.15 とする。

## [免色現像補充液]

塩化カリウム	2.5g
亜硫酸カリウム (50% 溶液)	$7.0 \times 10^{-3}$ モル
免色現像主薬 1)	5.0g
保恒剤 (表 3 記載)	5.0g
トリエタノールアミン	10.0g
炭酸カリウム	30.0g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	2.0g

水を加えて 1 量とし、水酸化カリウムと 20% 硫酸で pH 10.40 とする。

## [漂白定着タンク液]

エチレンジアミン四酢酸第 2 鉄	
アンモニウム 2 水塩	60.0g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g
チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液)	100.0ml
亜硫酸アンモニウム (40% 溶液)	27.5ml
アンモニア水又は水酢酸で pH 5.50 に調整する	

前記方法にて作成したカラーペーパーを露光後、次の処理工程と処理液を使用して連続処理を行った。

## 処理工程

(1) 免色現像	35℃	45秒
(2) 漂白定着	35℃	45秒
(3) 水洗代替安定化処理	30℃	30秒
(4) 乾燥	60℃～80℃	1分30秒

## 処理液組成

## [免色現像タンク液]

塩化カリウム	2.0g
亜硫酸カリウム	$6.5 \times 10^{-3}$ モル
免色現像主薬 1)	5.0g
保恒剤 (表 3 記載)	5.0g
トリエタノールアミン	10.0g
炭酸カリウム	30.0g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	2.0g
感光増白剤例示 (4)	2.0g

とともに水を加えて全量を 1 量とする。

## [漂白定着補充液]

エチレンジアミン四酢酸第 2 鉄	
アンモニウム 2 水塩	70.0g
チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液)	120.0ml
亜硫酸アンモニウム (40% 溶液)	35.0ml
エチレンジアミン四酢酸	3.0g

水を加えて全量を 1 量とする。

この溶液の pH は 5.4 となるように水酢酸又はアンモニア水を用いて調整する。

## [水洗代替安定タンク液及び補充液]

オルトフェニルフェノール	0.2g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-	
ジホスホン酸 (60% 水溶液)	2.0g
アンモニア水	3.0g

水で 1 量とし、アンモニア水及び硫酸で pH 7.8 とする。

自動現像機に上記の免色現像タンク液、漂白定着タンク液及び安定タンク液を流し、前記カラーペーパー試料を処理しながら 3 分間隔毎に上記し

## 特開昭63-48550(29)

表 3

試料 No.	保 恒 剤 5g/2 染色現像液	タール発生ま での経過日数 (日)	分光反射率	
			540nm	640nm
1 比 較	—	5	0.08	0.07
2 比 較	ヒドロキノン 硫酸塩	12	0.03	0.03
3 比 較	D-グルタミン酸	10	0.07	0.08
4 比 較	ブドウ糖	8	0.08	0.07
5 本発明	例示化合物(1)	13	0.04	0.04
6 本発明	例示化合物(5)	15	0.03	0.03
7 本発明	例示化合物(6)	18	0.03	0.02

た染色現像補充液と漂白定着補充液と安定補充液を定量ポンプを通じて補充しながらランニングテストを行った。補充量はカラーペーパー 1 ㎡当たりそれぞれ染色現像タンクへの補充量として 220ml、漂白定着タンクへの補充量として 220ml、安定化槽への補充量として水洗代替安定補充液を 250ml 補充した。

なお、自動現像機の安定化処理槽は感光材料の流れる方向に第 1 槽～第 3 槽となる安定槽とし、最終槽から補充を行い、最終槽からのオーバーフロー液をその前段の槽へ流入させ、さらにこのオーバーフロー液をまたその前段の槽に流入させる多槽向流方式とした。

染色現像液の総補充量が染色現像タンク容量の 3 倍となるまで前記カラーペーパーのランニング処理を行い、その後階段露光したペーパー試料を通し、540nm、640nm における未露光部のステイン（分光反射率）及びタール発生までの日数を測定した。

結果を表 3 に示す。

表 3 より明らかなように本発明の保恒剤を用いた場合、タールの発生が遅く及び未露光部のステイン共に充分満足のいく結果となった。

## 実施例 6

ポリエチレンをラミネートした紙支持体上に、下記の各層を支持体側より順次塗設し、内部潜像型感光材料試料を作成した。

第 1 層：シアン形成赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカブラー、2,4-ジクロロ-3-メチル-6-[ $\alpha$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]フェノール 80g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノロン 2g、トリクレジルホスフェート 50g、パラフィン 200g 及び酢酸エチル 50g を混合溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が 0.8 $\mu$ m になるように分散した（米国特許 2,592,250 号に記載の実施例 1 に準じてコンバージョン法によって調製した）内部潜像型ハロゲン化銀乳剤（AgBr: AgCl = 70:30）を添加し、銀量 400mg/㎡、A I

染料の例示（II-10） 20mg/㎡、カブラー量 360mg/㎡になるように塗布した。

第 2 層：中間層

灰色コロイド銀 5g 及びジブチルフタレート中に分散された 2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノロン 10g を含む 2.5%ゼラチン液 100ml をコロイド銀量 400mg/㎡になるように塗布した。

第 3 層：マゼンタ形成緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカブラー、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-(2-クロロ-5-オクタデシルスチンイミドアニリノ)-5-ピラゾロン 100g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノロン 5g、スミライザー NDP（佐友化学工業社製）50g、パラフィン 200g、ジブチルフタレート 100g 及び酢酸エチル 50g を混合溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が 0.8 $\mu$ m になるように分散した。第 1 層と同様にして作成した内部潜像型ハロゲン化銀乳剤（AgBr: AgCl = 60:40）を添加し、銀量 400mg/㎡、A I 染料の例示

## 特開昭63-48550(30)

(II-8) 20mg/m<sup>2</sup>、カプラー量400mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

## 第4層：イエローフィルター層

イエローコロイド銀5g及びジブチルフタレート中に分散された2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン5gを含む2.5%ゼラチン液をコロイド銀が200mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

## 第5層：イエロー形成増感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラー、 $\alpha$ -「4-(1-ベンジル-2-フェニル-3,5-ジオキソ-1,2,4-トリアゾリジニル)- $\alpha$ ビバリル-2-クロロ-5-[ $\gamma$ -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]アセトアニリド120g、2,5-ジ-tert-オクチルハイドロキノン3.5g、パラフィン200g、チヌビン(チバガイギー社製)100g、ジブチルフタレート100g及び酢酸エチル70mlを混合溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン液を加え、平均粒径が0.8 $\mu$ mになるように分散した。第1層と同様にして作られた内部増感型ハロゲン化銀乳剤

(AgBr: AgCl = 80:20)を添加し、銀量400mg/m<sup>2</sup>、カプラー量400mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

## 第6層：保護層

ゼラチン量が200mg/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

なお上記の全層には、塗布助剤としてサポニンを含ませた。又、硬膜剤として、2,4-ジクロロ-8-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウムを第2、4及び6中に、それぞれゼラチン1g当り0.02gになるように添加した。

上記内部増感型感光材料試料を光学ウェッジを通して露光後、次の工程で処理した。

## 処理工程(38℃)

浸漬(発色現像液)	8秒
発色現像	120秒
(最初の10秒間、1ルクスの光で全面を均一に露光)	
漂白定着	60秒
水洗	60秒
乾燥	60~80℃ 120秒

各処理液の組成は下記の通りである。

## 【発色現像液】

純水	800ml
ベンジルアルコール	15ml
保護剤(表4に記述)	5.0g
臭化カリウム	0.6g
塩化ナトリウム	1.0g
亜硫酸カリウム	2.0g
トリエタノールアミン	2.0g
発色現像主薬(例示1)/例示3)=1/1) 0.03モル	
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(60%水溶液)	1.5ml
塩化マグネシウム	0.3g
炭酸カリウム	32g
Kaycoll-PK-Conc(ケイコール-PK-コンク)	
AI染料の例示(II-8)	10mg
AI染料の例示(II-10)	10mg
(露光増白剤、新日宮化工社製)	2g

純水を加えて1lとし20%水酸化カリウム又は10%希硫酸でpH=10.1に調整する。

## 【漂白定着液】

純水	550ml
ニチレンジアミン四酢酸鉄(III)	
アンモニウム塩	65g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	65g
亜硫酸水素ナトリウム	10g
メタ重亜硫酸ナトリウム	2g
エチレンジアミン四酢酸-2ナトリウム	20g

純水を加えて1lとし、アンモニア水又は希硫酸にてpH=7.0に調整する。

前記感光材料を常法によって段階露光を与え前記した方法により処理した。但し処理はAI染料を発色現像液に添加後10時間経過して処理し、マゼンタ色素及びシアニン色素濃度を測定した。

ただし、前記色素濃度は、ある露光点における色素濃度であり、処理液中にAI染料を含有しない場合を100として表した。

結果を表4に示す。



表 4

試料 No.	保 恒 剤 5g/L 免色現像液	色 素 濃 度 [免色現像液中にAI染料を 含有しない場合を 100]	
		マゼンタ色素濃度	シアン色素濃度
11	なし	75	73
12	ヒドロキシソルビン酸塩	97	89
13	ヒドロキシ尿素	83	80
14	D-グルタミン酸塩	81	79
15	ブドウ糖	79	76
16	例示化合物(1)	95	89
17	例示化合物(5)	95	91
18	例示化合物(6)	97	92

特開昭63-48550(31)

表4より明らかなように免色現像液中にAI染料を添加した場合、AI染料の脱色が不十分なため、露光時フィルター効果が発作用し大巾に濃度が低下してしまう。例えば試料No.11、13、14及び15はAI染料の脱色効果が小さいため色素が大巾に低下する。しかしながら、本発明の化合物は、十分な色素濃度をもち、むしろシアン色素濃度についてはヒドロキシルアミンの硫酸塩より脱色効果が大きいことがわかる。

特許出願人 小西六写真工業株式会社  
代 理 人 弁理士 坂 口 啓 昭  
(ほか1名)

## 手 続 補 正 書 (自発)

昭和61年11月26日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

## 1 事件の表示

昭和61年特許願第192300号

## 2 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

## 3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

## 4 代 理 人 〒160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イートビル5階

TEL(03)361-0055(代) FAX361-0103

氏 名 (7321) 弁理士 坂 口 啓 昭

(ほか1名)

## 5 補正命令の日付 自発

## 6 補正により増加する発明の数

## 7 補正の対象

明細書(特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄)

## 8 補正の内容

別紙の通り

## 補正の内容

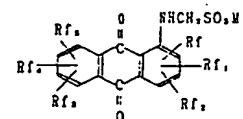
明細書について下記の通り補正する。

## 1 特許請求の範囲を下記の通り補正する。

## 記

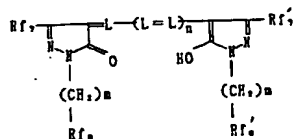
支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、少なくともp-フェニレンジアミン系免色現像液を含有する免色現像液で現像するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が一般式[A1-I]～[A1-IV]で示される化合物から選ばれた少なくとも1種を含有し、かつ前記免色現像液が一般式[A]で示されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式[A1-I]

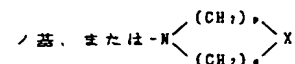


[式中、 $Rf_1, Rf_2, Rf_3, Rf_4$  及び  $Rf_5$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、スルホ基または、 $-NHCH_2SO_3H$  を表す。Xはカチオンを表す。]

一般式 [AI-II]

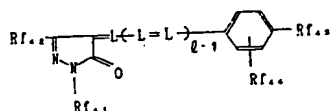


[式中、 $Rf_6, Rf_7$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Rf_1, Rf_5$  はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、 $-COORf_8$ 、 $-CONHRf_8$ 、 $-NHCORf_8$ 、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基で置換された置換アミノ基、または

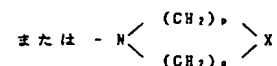


(ここでp及びqは1または2を表し、Xは酸素

一般式 [AI-IV]



[式中、qは1又は2の整数を表し、Lはメチン基を表し、 $Rf_1$ はアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Rf_2$ はヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、 $-COORf_5$ 、 $-CONHRf_5$ 、 $-NHCORf_5$ 、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基で置換された置換アミノ基、

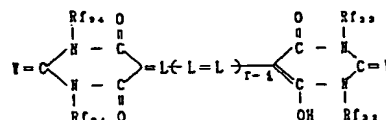


(ここでp及びqは1または2を表し、Xは酸素原子、イオウ原子又は $-CH_2-$ 基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。 $Rf_3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $Rf_4$ は水素原子、アル

特開昭63-48550(32)

原子、イオウ原子又は $-CH_2-$ 基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。 $Rf_5$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Lはメチン基を表す。nは0、1又は2を表す。mは0又は1を表す。]

一般式 [AI-III]

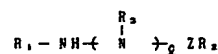


[式中、rは1~3の整数を表し、Wは酸素原子及び硫黄原子を表し、Lはメチン基を表し、 $Rf_1, Rf_3$  はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも1つ以上は水素原子以外の置換基である。]

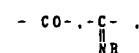
は  $-N \begin{matrix} Z_1 \\ Z_2 \end{matrix}$  基を表し、 $Z_1, Z_2$  及び  $Z_3$  は水素原子、

アルキル基を表し、 $Z_1$ と $Z_2$ は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成しうる。 $Rf_4$ は水素原子、アルキル基、複素環基、アルコキシ基を表す。]

一般式 [A]



[式中、 $R_1$ は水素原子、カルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環基を表し、 $R_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基を表し、 $R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基を表し、qは0又は1であり、qが0の時、Zは



特開昭63-48550(33)

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -SO_2-, -N- \end{array}$$
 を表し、2が1のとき、Zは-CO-,  

$$\begin{array}{c} -C-, -SO_2- \\ || \\ NR \end{array}$$
 を表す。RはR<sub>2</sub>と同族である。]

2 第17頁第8行に「複素環基、ヒドラジノ基」とあるを「複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基」と補正する。

3 第51頁第14行と第15行の間に下記を加える。

## 記

R<sub>2</sub>が表すアミノ基は置換基を有するものも含み、例えばアミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基、p-アミノカルバミドアニリノ基等が挙げられる。

4 第96頁第3～4行に「即日及び3時間経過後」とある「3時間経過後」と補正する。

以 上

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成5年(1993)8月27日

【公開番号】特開昭63-48550

【公開日】昭和63年(1988)3月1日

【年通号数】公開特許公報63-486

【出願番号】特願昭61-192300

【国際特許分類第5版】

G03C	7/30	Z 7915-2H
	1/12	7915-2H
	7/26	8910-2H

# 手続補正書 (自発)

平成4年4月25日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

特願昭61-192300号

## 2 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

## 3 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (127) コニカ株式会社

## 4 代理人 〒160

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目10番11号

第2イトービル5階

TEL (03) 361-0055 (代) FAX 361-0103

氏 名 (7321) 井理士 坂 口 信 昭 印

## 5 補正命令の日付 自発

## 6 補正により増加する発明の数 0

## 7 補正の対象

I] 明細書の特許請求の範囲の欄

II] 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8 補正の内容

別紙の通り

## 補正の内容 (特願昭61-192300号)

I] 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

II-1] 明細書第14頁第3～4行に「アルキル基、」とあるを「それぞれ置換、未置換のアルキル基、」と補正する。

II-2] 同書第14頁下から第3行～下から第2行に「アルキル基」とあるを「それぞれ置換、未置換のアルキル基、」と補正する。

II-3] 同書第15頁第6行に「アルキル基、」とあるを「それぞれ置換、未置換のアルキル基、」と補正する。

II-4] 同書第16頁第1行及び第2～3行に「アルキル基、」とあるを「それぞれ置換、未置換のアルキル基、」と各々補正する。

II-5] 同書第16頁第3行に「アルコキシ基、… シアノ」とあるを「又はアルコキシ基、シアノ」と補正する。

II-6] 同書第16頁第13行に「アルキル基」とあるを「それぞれ置換、未置換のアルキル基」と補正する。

II-7] 同書第17頁第3行に「カルバモイル基、」とあるを「それぞれ置換、未置換のカルバモイル基」と補正する。

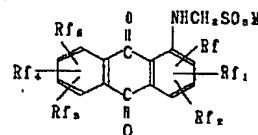
II-8] 同書第17頁第6行に「複素環基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル」とあるを「又は複素環基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子、ヒドロキシ基、それぞれ置換、未置換のアルキル」と補正する。

II-9] 同書第17頁第8～9行に「ヒドロキシ基、複素環基、~~アミノ基~~ ヒドラジノ基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子、アルキル基、」とあるを「複素環基、~~アミノ基~~ ヒドラジノ基を表し、R<sub>6</sub>は水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、又は」と補正する。

## 2 特許請求の範囲

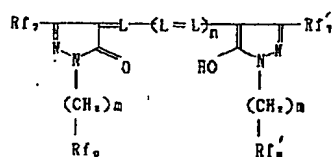
支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を像様露光した後、少なくともp-フェニレンジアミン系発色現像主薬を含有する発色現像液で現像するハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料が一般式[AI-I]～[AI-IV]で示される化合物から選ばれる少なくとも1種を含有し、かつ前記発色現像液が一般式[A]で示されるヒドラジン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式[AI-I]

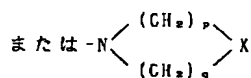


[式中、Rf、Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>、Rf<sub>3</sub>、Rf<sub>4</sub>及びRf<sub>5</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、スルホ基または、-NHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Mを表す。Mはカチオンを表す。]

一般式[AI-II]

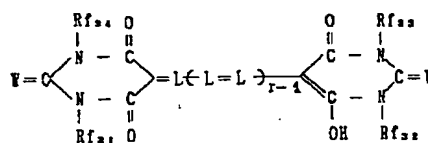


[式中、Rf<sub>5</sub>、Rf<sub>6</sub>はそれぞれ水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Rf<sub>7</sub>、Rf<sub>7</sub>'はそれぞれヒドロキシ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、-COORf<sub>8</sub>、-CONHRf<sub>8</sub>、-NHCOORf<sub>8</sub>、アミノ基、炭素数1～4のアルキル基で置換された置換アミノ基、



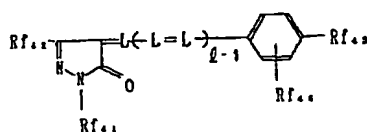
(ここでp及びqは1または2を表し、Xは酸素原子、イオウ原子又は-CH<sub>2</sub>-基を表す。)で表される環状アミノ基を表す。Rf<sub>6</sub>は水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、又はアリール基を表す。Lはメチン基を表す。nは0、1又は2を表す。mは0又は1を表す。]

一般式[AI-III]

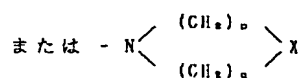


[式中、rは1～3の整数を表し、Wは酸素原子及び硫黄原子を表し、Lはメチン基を表し、Rf<sub>5</sub>、Rf<sub>6</sub>はそれぞれ水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は複素環基を表し、少なくとも1つ以上は水素原子以外の置換基である。]

一般式 [A1-IV]



[式中、 $\ell$  は 1 又は 2 の整数を表し、 $L$  はメチン基を表し、 $Rf_1$  はそれぞれ置換、未置換のアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。 $Rf_2$  はヒドロキシ基、それぞれ置換、未置換のアルキル基、又はアルコキシ基、シアノ基、トリフロロメチル基、 $-\text{COORf}_2$ 、 $-\text{CONHRf}_2$ 、 $-\text{NHCORf}_2$ 、アミノ基、炭素数 1~4 のアルキル基で置換された置換アミノ基、



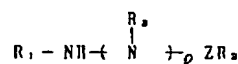
(ここで  $p$  及び  $q$  は 1 または 2 を表し、 $X$  は酸素原子、イオウ原子又は  $-\text{CH}_2-$  基を表す。) で表される環状アミノ基を表す。 $Rf_3$  は水素原子、アル

キル基又はアリール基を表す。 $Rf_2$  は  $-\text{OH}$  基また

は  $-\text{N} \begin{matrix} \text{Z}_1 \\ \text{Z}_2 \end{matrix}$  基を表し、 $Z_1$ 、 $Z_2$  及び  $Z_3$  は水素原子、

それぞれ置換、未置換のアルキル基を表し、 $Z_1$  と  $Z_2$  は同じでも異なってもよく、また互いに結合して環を形成しうる。 $Rf_3$  は水素原子、アルキル基、塩素原子、アルコキシ基を表す。]

一般式 [A]



[式中、 $R_1$  は水素原子、それぞれ置換、未置換のカルバモイル基、アリール基、アルキル基、アシル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又は複素環基を表し、 $R_2$  は水素原子、ヒドロキシ基、それぞれ置換、未置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基、~~アミノ基~~ ヒドラジノ基を表し、 $R_3$  は水素原子、それぞれ置換、未置換のアルキル基、又はアリール基を表し、 $\ell$  は

0 又は 1 であり、 $\ell$  が 0 の時、 $Z$  は

